

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Int. Cl.:

C 07 f

C 07 f

A 01 n, 9/36

Deutsche Kl.:

12 o, 19/03

12 o, 26/01

45 I, 9/36

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 903 356

Aktenzeichen: P 19 03 356.8

Anmeldetag: 23. Januar 1969

Offenlegungstag: 4. September 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 25. Januar 1968

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 3983-68

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung substituierter Vinylester von Phosphorsäuren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Wuesthoff, Dr. Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.; Pechmann, Dr. E. v.; Behrens, Dr.-Ing. D.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Poel, Dirk Everard; Medema, Dirk; Helden, Robert van; Fekkes, Nanno; Amsterdam (Niederlande); Bergmann, Elliot, Maidstone; Wood, Jack, Sittingbourne; Kent (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 903 356

BEST AVAILABLE COPY

© 8.69 909 836/1566

17/120

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. V. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON 226601  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTEKTPATENT MÜNCHEN  
1A-35 609

1903356

B e s c h r e i b u n g  
zu der Patentanmeldung

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.  
30, Carel van Bylandtlaan, Den Haag/Niederlande

betreffend

Verfahren zur Herstellung substituierter Vinylester von  
Phosphorsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Vinylestern von Phosphorsäuren, wie Vinylphosphate, -phosphorthioate, -phosphonate, -thiophosphonate, -phosphinate und -thiophosphinate, von denen einige neue Verbindungen darstellen.

Vinylphosphate wurden bisher gewöhnlich dadurch hergestellt, dass man ein  $\alpha$ -Halogenketon, z.B. ein Dichlormethylpolyhalogenphenylketon mit einem Trialkylphosphit umsetzte (Perkow-Reaktion). Bei diesen Umsetzungen wird eine äquimolare Menge Alkylchlorid freigesetzt. Wenn ein Trialkylphosphit mit zwei oder drei verschiedenen Alkoxygruppen, die an das Phosphoratom gebunden sind, verwendet wird, werden unweigerlich Gemische der betreffenden Vinylphosphate erhalten. Nur ein Teil der Bestandteile des Gemischs besteht aus Verbindungen mit zwei bestimmten verschiedenen Alkoxygruppen, die an das Phosphoratom gebunden sind. Dieses Verfahren ist deshalb nicht durchführbar, wenn man eine derartige Verbindung in reiner

909836/1566

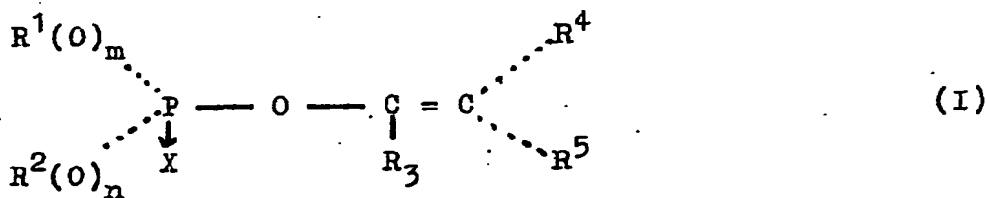
Form und mit hohen Ausbeuten herstellen will.

Dialkylphosphite sind ebenfalls bereits mit bestimmten  $\alpha$ -Halogenketonen umgesetzt worden. Die erhaltenen Produkte sind jedoch nicht die gewünschten Vinylphosphate, sondern halogenierte Hydroxyalkylphosphonate. Ausserdem sind in der Regel lange Umsetzungszeiten und höhere Temperaturen notwendig, damit diese Reaktionen ablaufen. Dies ist ebenso der Fall, wenn bestimmte Basen in katalytischen Mengen im Reaktionsgemisch vorliegen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ein Dialkylphosphit oder -thiophosphit in Verbindung mit grösseren Mengen bestimmter Basen sehr leicht mit einem  $\alpha$ -Halogenketon der im folgenden näher bezeichneten Art reagiert und die gewünschten Vinylphosphate oder -phosphorthioate ergibt. Ausserdem reagieren ebenfalls unter solchen Bedingungen Monoalkylphosphonite, sekundäre Phosphinoxide und die entsprechenden Thio-Analogen und ergeben Vinylphosphonate, -phosphinate und deren Thio-Analogen. Alle diese Reaktionen verlaufen unter milden Reaktionsbedingungen in einer einzigen Stufe.

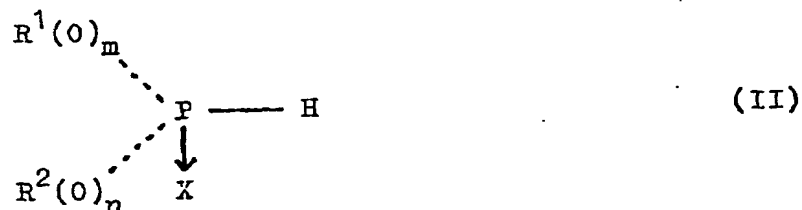
Die Verwendung von Dialkylphosphiten ist gegenüber der Verwendung der entsprechenden Trialkylsterile derivate deshalb von Vorteil, weil/im allgemeinen leichter und preiswerter verfügbar sind wegen der einfacheren Herstellungsverfahren. Ausserdem können Reaktionsprodukte mit zwei verschiedenen Alkoxygruppen, die an das Phosphoratom gebunden sind, leicht mit hohen Ausbeuten erhalten werden, wenn als Ausgangsmaterial das entsprechende Dialkylphosphit verwendet wird.

Dementsprechend betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Vinylestern von Phosphorsäuren der allgemeinen Formel

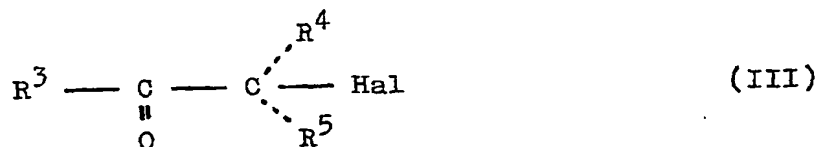


909836/1566

in der  $X$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet,  $R^1$  und  $R^2$  die jeweils eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe sind oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bilden, wobei die Summe der Kohlenstoffatome der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  2 bis 12 beträgt,  $R^3$  eine Arylgruppe ist, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten substituiert ist,  $R^4$  und  $R^5$  jeweils ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkylgruppe mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen darstellen und  $m$  und  $n$  jeweils den Wert 0 oder 1 haben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man (A) eine organische Phosphorverbindung der allgemeinen Formel



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$ ,  $m$  und  $n$  die genannte Bedeutung haben und/oder ein Tautomeres davon, (B) ein  $\alpha$ -Halogenketon der allgemeinen Formel



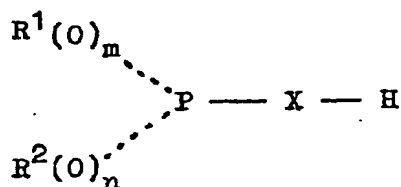
in der  $Hal$  ein Chlor- oder Bromatom ist und  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben, und (C) eine Base miteinander umsetzt, wobei die Gesamtmenge in der verwendeten Base wenigstens 0,5 Grammäquivalente je Mol des  $\alpha$ -Halogenketons (B) beträgt.

Viele der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die erfindungsgemäss herstellbar sind, sind dadurch bekannt, dass sie ausgeprägte biocide Eigenschaften besitzen und insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nematizide wirksam sind. Eine höhere biocide Wirkung wird darüber hinaus häufig dann angetroffen, wenn die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  in Formel (I) voneinander verschieden sind.

909836/1566

In den Formeln (I) und (II) kann einer oder beide Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  eine Alkylgruppe bedeuten, z.B. eine Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- oder höhere Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, wie eine Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe, eine Aralkylgruppe, z.B. eine Benzylgruppe, eine Arylgruppe, z.B. die Phenylgruppe, oder sie können zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bilden, wie einen Äthylen-, Propylen-, Trimethylen-, 1-Methyl-, 2-Methyl- oder 1,3-Dimethyltrimethylen-, Tetramethylen- oder höheren Polymethylenrest, wobei immer vorausgesetzt sein soll, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  zusammen 2 bis 12 beträgt. Gegebenenfalls können die Gruppen  $R^1$  und/oder  $R^2$  Halogensubstituenten enthalten, wie es in der p-Chlorphenylgruppe der Fall ist. Günstige Ergebnisse werden in der Regel erhalten, wenn beide Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  Alkylgruppen sind oder wenn sie zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bilden. Sind  $R^1$  und  $R^2$  gleich, so stellen sie vorzugsweise entweder Methylgruppen oder Äthylgruppen dar. Wenn sie jedoch von einander verschieden sind, ist eine dieser Gruppen vorzugsweise eine Methylgruppe, während die andere eine höhere Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe ist, wobei eine Alkylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt ist.

Die organische Phosphorverbindung, die mit dem  $\alpha$ -Halogenketon umgesetzt wird, hat, wie angenommen wird, die Formel (II). Die entsprechenden tautomeren Formen



oder Gemische solcher Formen sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Je nachdem ob die Indizes m und n beide, nur einer davon oder keiner den Wert 1 haben, kann die Komponente (A) ein Diester der phosphorigen oder thiophosphorigen Säure  $(R^1O)(R^2O)PH(X)$ , ein

909836/1566

Monoester einer phosphonigen oder thiophosphonigen Säure  $(R^1O)R^2PH(X)$  oder ein sekundäres Phosphinoxid oder -sulfid  $R^1R^2PH(X)$  und/oder ein Tautomeres davon sein.

Als Komponente (A) haben sich die Ester der phosphorigen und der thiophosphorigen Säure und die Ester der phosphonigen und thiophosphonigen Säure als besonders brauchbar gezeigt. Besonders bevorzugt sind darüber hinaus die diesbezüglichen Ester, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  im Bereich von 2 bis 8 liegt. Daher sind besonders empfohlene Ester von Phosphorsäuren die Diester der phosphorigen Säure, insbesondere die Dialkylphosphite und insbesondere Dimethyl-, Diäthyl und Methyl-n-butyl-phosphit. Die Dialkylphosphite mit identischen Alkylgruppen können vorzugsweise dadurch hergestellt werden, dass man ein Mol Phosphortrichlorid mit etwa 3 Mol des betreffenden Alkohols, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, z.B. bei einer Temperatur zwischen  $10^{\circ}$  und  $30^{\circ}C$  umsetzt. Im Fall von Dialkylphosphiten mit verschiedenen Alkylgruppen, wie Methyl-n-butyl-phosphit, kann ein Gemisch von etwa 2 Mol des niedrigeren und etwa 1 Mol des höheren Alkohols mit 1 Mol  $PCl_3$  umgesetzt werden. Chlorwasserstoff (und das Alkylchlorid), der in diesen Reaktionen gebildet wird, kann dadurch entfernt werden, dass man ein Inertgas, z.B. Luft, durch das Reaktionsgemisch durchleitet. Daneben hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das zurückbleibende HCl mit gasförmigen Ammoniak am Ende der Umsetzung zu neutralisieren und das Dialkylphosphit, das erhalten wurde, ohne weitere Reinigung in der Umsetzung mit dem  $\alpha$ -Halogenketon und der Base einzusetzen, insbesondere wenn als Base Ammoniak verwendet wird.

Von den anderen bevorzugten Verbindungsgruppen, die als Komponente (A) erfindungsgemäss verwendet werden können, verdienen die folgenden besondere Erwähnung: die Diester der thiophosphorigen Säure, insbesondere O,O-Dimethyl-, O,O-Diäthyl- und O,O-Äthylen-thiophosphit. Die Thiophosphite, die erfindungsgemäss verwendet werden können, wie Diäthylthiophosphit, können leicht zum Beispiel durch Umsetzen eines entsprechenden Dialkyl-

909836/1566

chlorphosphit  $(R^1O)(R^2O)PCl$  mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin hergestellt werden.

Hervorragende Ergebnisse sind darüber hinaus mit Estern der phosphonigen und der thiophosphonigen Säure als Komponente (A) erzielt worden, insbesondere mit solchen, in denen beide Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  Methyl- oder Äthylgruppen sind, oder in denen einer dieser Substituenten eine Methylgruppe und der andere eine Äthylgruppe ist. Bevorzugte Beispiele für solche Verbindungen sind Äthyl-äthyl-phosphit, O-Methyl- und O-Äthyl-methylthiophosphonit und O-Methyl- und O-Äthyl-äthylthiophosphonit. Hervorragende Ergebnisse wurden besonders in solchen Fällen erzielt, wobei die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  Äthylgruppen waren. Beispiele geeigneter sekundärer Phosphinoxide sind besonders solche, in deren Formel die Reste  $R^1$  und  $R^2$  jeweils 3 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, wie Di-n-hexyl-, Diphenyl- und Bis(4-chlorphenyl)phosphinoxid. Das sekundäre Phosphinsulfid kann z.B. Dimethylphosphinsulfid sein.

Die Arylgruppe  $R^3$  in den Formeln (I) und (III) können z.B. von Benzol, Biphenyl, Naphthalin oder Phenanthren abgeleitet sein, wobei die Phenylgruppe bevorzugt ist. Die Arylgruppe trägt vorzugsweise ein oder mehrere Substituenten wie Fluor-, Chlor- oder Bromatome, Cyangruppen und/oder Alkoxygruppen, z.B. Methoxy- und Äthoxygruppen. Hervorragende Ergebnisse werden z.B. dann erreicht, wenn  $R^3$  eine halogenierte, vorzugsweise chlorierte, Phenylgruppe ist, insbesondere die 2,4- oder 2,5-Dichlor- oder 2,4,5-Trichlorphenylgruppe.

Von den Substituenten  $R^4$  und  $R^5$  stellt entweder einer oder beide vorzugsweise ein Chloratom dar. Ist nur eine dieser Gruppen ein Chloratom, so kann die andere ein Wasserstoffatom, ein Bromatom oder eine Alkylgruppe mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sein, wobei ein Wasserstoffatom besonders bevorzugt ist. Der restliche Halogensubstituent, der an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden ist, wie  $R^4$  und  $R^5$  in der Formel (III), ist vorzugsweise ein Chloratom. Beispiele sehr brauchbarer  $\alpha$ -Halogen-

909836/1566

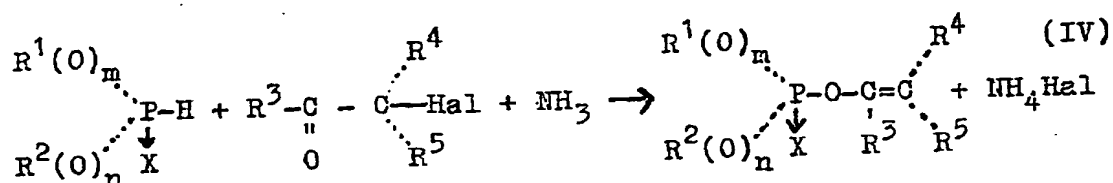
ketone sind insbesondere 2,2,2',4'- und 2,2,2',5'-Tetrachlor- und 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenone. Die letztgenannten  $\omega$ -chlorierten Acetophenone können leicht z.B. dadurch erhalten werden, dass man die entsprechenden Acetophenone in Ameisensäurelösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff chloriert, wie es in der britischen Patentschrift 1 062 369 angegeben ist. Ausserdem kann 2',4'-Dichloracetophenon, das seinerseits als Ausgangsmaterial bei dieser Chlorierungsreaktion dienen kann, in sehr günstiger Weise aus einem Gemisch von m- und p-Dichlorbenzol, <sup>das</sup> vorzugsweise durch Isomerisierung des leicht verfügbaren p-Isomeren gebildet wird, durch selektive Acetylierung mit Acetylchlorid erhalten werden.

Die Base (C), die mit den Komponenten (A) und (B), also mit wenigstens einer organischen Phosphorverbindung der Formel (II) und/oder deren Tautomer und wenigstens einem  $\alpha$ -Halogenketon der Formel (III), <sup>umgesetzt wird</sup> kann eine anorganische oder organische Base sein, einschliesslich Basen mit polymerem Charakter. Beispiele geeigneter Basen sind Ammoniak, die Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, carbonate und bicarbonate, wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Alkalimetallalkoxide, wie die Methoxide und Äthoxide von Natrium oder Kalium, Alkylamine, wie Diisobutylamin, cyclische Amine, wie Morpholin und Piperidin, heteroaromatische Basen, wie Pyridin und die Picoline sowie basische Ionenaustauscherharze, z.B. von der Art des "DOWEX I-X8" (einem Anionenaustauscherharz mit aktiven Trimethylbenzylammoniumgruppen in der Chloridform, das mit 8 % Di-vinylbenzol vernetzt ist). Ein Gemisch von 2 oder mehr Basen kann natürlich ebenfalls gegebenenfalls verwendet werden.

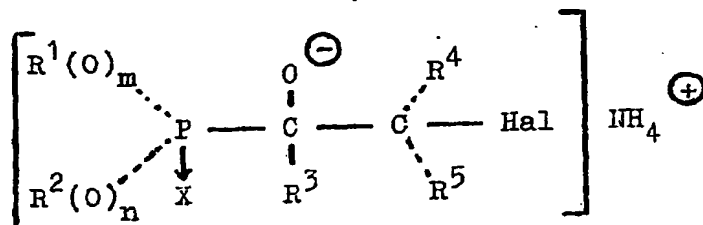
Besonders bevorzugte Basen sind solche, die unter den Reaktionsbedingungen keine Bildung von Wasser veranlassen. Wird nämlich während der Reaktion Wasser gebildet oder ist Wasser sonst im Reaktionsgemisch vorhanden, so führt dies offenbar zur teilweisen Zersetzung der Phosphorverbindung, z.B. durch Hydrolyse, wodurch die Ausbeute des Vinylesterprodukts, das herge-

909836/1566

stellt werden soll, abfällt. Daher sind sehr geeignete Basen z.B. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Di- oder Trialkylamine mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere Diisobutylamin. Hervorragende Ergebnisse wurden insbesondere durch Verwendung von gasförmigem Ammoniak erhalten. Die Umsetzung mit Ammoniak als Base kann z.B. in folgendem Reaktionsschema dargestellt werden:



Diese Reaktionen verlaufen offenbar über ein Zwischenprodukt der folgenden Strukturformel:



Andere mögliche Strukturen des Zwischenprodukts sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Abwesenheit oder wenigstens im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser durchgeführt. Relativ kleine Mengen Wasser, z.B. 5 Mol-% bezogen auf die Komponente (A), können jedoch in vielen Fällen geduldet werden, obwohl dies gewöhnlich zu einer Ausbeuteminderung führt.

Im wesentlichen äquivalente Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) sollten vorzugsweise miteinander umgesetzt werden. Ein Überschuss der Base, z.B. von etwa 50 % oder mehr der theoretischen Menge, hat sich jedoch häufig als günstig erwiesen.

909836/1566

ORIGINAL INSPECTED

Andererseits kann es erwünscht sein, in manchen Fällen einen Unterschuss der Base zu verwenden, obwohl dies niedrigere Ausbeuten an substituiertem Vinylesterprodukt zur Folge hat. Die Gesamtmenge der verwendeten Base sollte in jedem Fall nicht weniger als 0,5 Grammäquivalente je Mol  $\alpha$ -Halogenketon (III) betragen, wobei empfohlen wird, wenigstens 0,9 Grammäquivalente der Base je Mol  $\alpha$ -Halogenketon zu verwenden. Die Reaktion kann z.B. so durchgeführt werden, dass eine der Komponenten (A), (B) oder (C) zu einem Gemisch der anderen beiden Komponenten zugegeben wird. Es kann also die organische Phosphorverbindung (A) zu einem Gemisch des  $\alpha$ -Halogenketons und einer Base zugefügt werden, jedoch wird vorzugsweise die Base mit einem Gemisch der anderen beiden Reaktionsteilnehmer in Berührung gebracht, wobei eine allmähliche Zugabe der Base besonders empfohlen wird.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in Lösung oder Suspension unter Verwendung ein oder mehrerer Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt, die im wesentlichen unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel sind z.B. Alkohole, wie Äthanol und Isopropylalkohol, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Petroläther, Benzol, Toluol oder die Xylol.

Es ist besonders empfohlen, ein Lösungsmittel und/oder ein Verdünnungsmittel zu verwenden, das mit Wasser unmisierbar ist, da in diesen Fällen das Halogenidsalz, das sich als Nebenprodukt bildet, z.B. Ammoniumchlorid, sehr leicht nach Beendigung der Reaktion durch einfaches Auswaschen mit Wasser entfernt werden kann. Das Reaktionsprodukt kann dann aus der organischen Phase nach der Abtrennung der Phasen, z.B. durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Hervorragende Ergebnisse wurden mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten, wie Petroläther oder Toluol, wobei Toluol besonders bevorzugt ist.

Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen von -30 bis +90°C bei Atmosphärendruck, wobei Temperaturen im Bereich

909836/1566

von 0 bis 60°C, insbesondere von 20 bis 40°C bevorzugt sind. Höhere oder niedrigere Drücke können gegebenenfalls verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich als sehr brauchbar zur Herstellung von verschiedenen substituierten Vinylestern von Phosphorsäuren mit biocider, insbesondere insektizider, acarizider und/oder nematizider Wirkung erwiesen, wie zur Herstellung von Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat, das in sehr geeigneter Weise erhalten werden kann, indem ein Strom von gasförmigem Ammoniak in ein Gemisch von 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und Diäthylphosphit geleitet wird, das in Petroläther gelöst ist. In ähnlicher Weise können die entsprechenden Methyl-n-butyl-derivate unter Verwendung von Methyl-n-butylphosphit anstelle von Diäthylphosphit hergestellt werden. Ein weiteres Beispiel ist die Herstellung von Dimethyl-2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinylphosphat durch Umsetzung von  $\text{NH}_3$  mit Dimethylphosphit und 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon. In analoger Weise kann durch Verwendung der entsprechenden Komponenten (A) und (B) eine Reihe verschiedener biocider Phosphor-thioate, Phosphonate, Thiophosphonate, Phosphinate und Thiophosphinate hergestellt werden. Bevorzugte Beispiele solcher Verbindungen sind O,O-Dimethyl-, O,O-Diäthyl- und O,O-Äthylen-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)phosphorthioat, O,O-Diäthyl-O-(2-chlor-1-(2,5-dichlorphenyl)vinyl)phosphorthioat, Äthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-äthylphosphonat, O-Methyl- und O-Äthyl-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)-methylthiophosphonat und die entsprechenden Äthylthiophosphonate, O-Methyl- und O-Äthyl-O-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl)-äthylthiophosphonat, 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-di-n-hexylphosphinat, die entsprechenden Diphenyl- und Bis(4-chlorphenyl)phosphinate und O-(2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)-dimethylthiophosphinat.

909836/1566

Die Vinylesterprodukte der allgemeinen Formel (I), wobei die Substituenten  $R^4$  und  $R^5$  voneinander verschieden sind, werden gewöhnlich als Gemische der geometrischen Isomeren erhalten, d.h. einem Isomer mit der Arylgruppe  $R^5$  und der Gruppe  $R^4$  in cis-Stellung und einem Isomer, in dem diese Gruppen in trans-Stellung sind. In den Fällen, wenn einer der Substituenten  $R^4$  oder  $R^5$  ein Wasserstoffatom ist, wird das geometrische Isomere, das sowohl das Wasserstoffatom wie die phosphorhaltige Gruppe in cis-Stellung besitzt, als  $\alpha$ -Isomeres bezeichnet und das Isomere mit der entsprechenden trans-Konfiguration als das  $\beta$ -Isomere. Je nach der Anwendung, die für das in Frage stehende Produkt vorgesehen ist, kann in manchen Fällen erwünscht sein, das Gemisch in die isomeren Komponenten aufzutrennen. Häufiger ist dies ~~nicht~~ jedoch <sup>nicht</sup> erforderlich, z.B. wenn das gewünschte Isomere im Gemisch vorherrscht, während die Gegenwart des anderen Isomeren keine nachteilige Wirkung auf die Aktivität hat oder wenn die biociden Eigenschaften der beiden Isomeren sich einander ergänzen, wobei das Produkt einen weiteren Anwendungsbereich erhält.

Ein besonders anziehendes Verfahren zur Herstellung von Gemischen, die die geometrischen Isomeren eines Vinylphosphats in bestimmten Mengenverhältnissen enthalten, besteht darin, dass man das entsprechende  $\alpha$ -Halogenketon mit einem Gemisch der entsprechenden Di- und Trialkylphosphite und der Base umsetzt. Die benötigten Gemische von Di- und Trialkylphosphiten können vorteilhaft durch Umsetzen von Phosphortrichlorid mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart einer geeigneten Base, vorzugsweise Ammoniak, hergestellt werden. Je nach den verwendeten Temperaturen ergibt sich ein höheres oder niedrigeres Molverhältnis von Dialkylphosphit zu Trialkylphosphit, während ein Bereich von verschiedenen Mengenverhältnissen von  $\alpha$ -Isomeren zu  $\beta$ -Isomeren durch anschließende Reaktion mit dem  $\alpha$ -Halogenketon erzielt werden kann.

Es wurden beispielsweise aus Äthanol und Phosphortrichlorid bei Temperaturen von 35 bis 40°C, 15 bis 20°C bzw. -10 bis -5°C

909836/1566

BAD ORIGINAL

Molverhältnisse von Diäthylphosphit zu Triäthylphosphit von 48/52, 25/75 bzw. 7/93 erhalten. Die Reaktion dieser Gemische mit 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und  $\text{NH}_3$  nach dem erfindungsgemässen Verfahren ergab das Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat im Molverhältnissen von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer von 19/81, 9/91 bzw. 6/94.

Viele der erfindungsgemäss herstellbaren Produkte sind bisher noch nicht hergestellt worden. Die folgenden Verbindungen sind neue Verbindungen: diejenigen der Formel (I), in der die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellen und X Schwefel bedeutet und  $m = n = 1$  ist, wobei die restlichen Symbole die genannte Bedeutung haben, insbesondere die Verbindung O,0-Äthyl-0-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)phosphorthioat; Phosphonate der Formel (I) ( $\text{X} = \text{Sauerstoff}$ ,  $m = 1$ ,  $n = \text{null}$ ), wobei in der Formel  $\text{R}^3$  eine Phenylgruppe mit 2 oder 3 Chlorsubstituenten ist, insbesondere Äthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-äthylphosphonat; sowie O-Methyl-0-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)äthylthiophosphonat; Thiophosphonate der Formel (I) ( $\text{X} = \text{S}$ ,  $m = 1$ ,  $n = \text{null}$ ), wobei  $\text{R}^3$  eine Phenylgruppe mit wenigstens 3 Chlor- und/oder Bromsubstituenten ist, insbesondere O-Methyl- und O-Äthyl-0-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl)äthylthiophosphonat; und Phosphinate und Thiophosphinate der Formel (I) ( $\text{X} = \text{O}$  oder  $\text{S}$ ,  $m = n = \text{null}$ ), wobei  $\text{R}^3$  eine Phenylgruppe mit 2 oder 3 Chlorsubstituenten ist, insbesondere 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-di-n-hexylphosphinat und das entsprechende Diphenylphosphinat und Bis(4-chlorphenyl)phosphinat.

Gemäss einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die erfindungsgemäss hergestellten Produkte vorteilhaft als Wirkstoffe in biociden, insbesondere insektiziden, acariziden oder nematiziden Mitteln verwendet werden, vorzugsweise zusammen mit einem festen oder flüssigen Träger und/oder einem oberflächenaktiven Mittel.

909836/1566

Beispiel 1

Herstellung von Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-  
phosphat

Als Ausgangsmaterial wurde Diäthylphosphit verwendet, das durch Umsetzen von Äthanol mit Phosphortrichlorid gemäss bekannten Verfahren gewonnen wurde und einer Reinheit von 90 % nach Destillation bei vermindertem Druck hatte (Kp. 81°C bei 15 mm Hg). Weiter wurde 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon verwendet, das aus m-Dichlorbenzol durch Acetylieren mit Acetylchlorid und anschliessender Chlorierung der gebildeten Dichloracetophenone in Ameisensäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff gemäss der britischen Patentschrift 1 062 369 hergestellt worden war. Es erhielt als Verunreinigung etwa 3 Gew.-% 2,2',6'-Trichloracetophenon.

Ein 500 ml-Dreihalsrundkolben mit einem Rückflusskühler, einem Rührer, einem Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter und einem Thermometer wurde mit einer Lösung von 27,1 g (0,105 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 80 ml Petroläther (Kp. 60-80°C) und 15,9 g (0,105 Mol) Diäthylphosphit gefüllt.

Es wurde ein Strom von trockenem Ammoniak in die Lösung 1 Std. unter Rühren eingeleitet, wobei durch Kühlen mit Temperatur auf 20°C gehalten wurde. Es wurden insgesamt 2,5 g (0,15 Mol)  $\text{NH}_3$  eingeleitet.

Das erhaltene heterogene Reaktionsgemisch wurde dann in einen Scheidetrichter überführt und mit 100 ml Wasser gewaschen um das gebildete Ammoniumchlorid zu entfernen. Das Waschen wurde zweimal mit 50 ml Wasser wiederholt. Die organische Phase wurde schliesslich abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei etwa 12 mm Hg und einer Badtemperatur bis zu 50°C in einem Rotationsverdampfer abgezogen.

909836/1566

Das erhaltene rohe Reaktionsprodukt wog 57 g, entsprechend einer tatsächlich quantitativen Ausbeute, bezogen auf das Tetrachloracetophenon, wie sich durch die chromatographische Reinigung der Probe in Toluollösung an einer Silikagelsäule (Teilchengrösse 0,089 bis 0,152 mm) erwies. Die Elution mit Toluol entfernte die Verunreinigung (3,3 Gew.-%) wonach das gewünschte Produkt (96,7 Gew.-%) in reinem Zustand durch Eluieren mit Äthylacetat erhalten wurde. Es bestand zu 70 % aus dem  $\beta$ -Isomer und zu 30 % aus dem  $\alpha$ -Isomer.

Die Reinigung des Rohprodukts kann gewöhnlich weggelassen werden, wenn das Produkt als Insektizid verwendet werden soll.

#### Beispiel 2

Herstellung von Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat

In diesem Beispiel wurde sowohl die Herstellung von Diäthylphosphit und dessen anschliessende Umsetzung mit dem Tetrachloracetophenon im gleichen Behälter durchgeführt, wobei das Diäthylphosphit ohne vorherige Destillation eingesetzt wurde.

Zu 69 g (1,5 Mol) von absolutem Äthanol, der mit 70 ml Petroläther (Siedebereich 60 - 80°C) verdünnt war, wurde eine Lösung von 69 g (0,5 Mol) Phosphortrichlorid in 70 ml Petroläther allmählich innerhalb 1 Std. unter Rühren und Kühlen zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 15 und 25°C gehalten wurde. Als etwa die halbe Menge Phosphortrichlorid zugesetzt war, begann die Entwicklung von ~~von~~ HCl und Äthylchlorid. Anschliessend wurde die Temperatur auf 35°C erhöht und trockene Luft durch das Gemisch 90 Min. mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 10 l/Std. durchperlen gelassen. Um den verbliebenen Chlorwasserstoff (0,3 Mol) zu neutralisieren, wurde in das Reaktionsgemisch 30 Min. gasförmiges Ammoniak nach Abkühlen auf Raumtemperatur eingeleitet.

909836/1566

Ohne weitere Reinigung wurden 103,2 g (0,4 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon zugefügt und gasförmiges Ammoniak anschliessend unter Kühlen eingeleitet und das erhaltene Gemisch gemäss Beispiel 1 aufgearbeitet. Das erhaltene Reaktionsprodukt wog 142 g. Die Ausbeute betrug 99 % der Theorie, bezogen auf Tetrachloracetophenon. Das Verhältnis von  $\beta$ -Isomer zu  $\alpha$ -Isomer betrug 70/30.

### Beispiel 3

Herstellung von Dimethyl-2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinylphosphat

---

Das in diesem Beispiel verwendete 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon war ein Rohprodukt einer Reinheit von 73,9 Gew-%, das durch Acetylieren von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Acetylchlorid und anschliessender Chlorierung des rohen Reaktionsgemischs in Ameisensäurelösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff gemäss der britischen Patentschrift 1 062 369 erhalten worden war. Das Dimethylphosphit war ein handelsübliches Produkt.

Ein Gemisch von 16,6 g (0,042 Mol) 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon und 6,22 g (0,056 Mol) Dimethylphosphit, das in 50 ml Toluol gelöst war, wurde mit gasförmigem Ammoniak analog der Verfahrensweise in Beispiel 1 umgesetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser aufgenommen und zweimal mit Äther extrahiert. Die kombinierten Ätherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand (18,44 g) wurde dann in 100 ml Äthanol gelöst und die Lösung 30 Min. in Gegenwart von Aktivkohle am Rückfluss erwärmt. Nach dem Filtrieren und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 17,26 g eines gelblich braunen kristallinen Produkts erhalten, das 14,35 g des gewünschten Vinylphosphatderivats enthielt (Isolierung durch Chromatographie). Die Verbindung bestand zu 75 % aus dem  $\beta$ -Isomer und zu 25 % aus dem  $\alpha$ -Isomer.

909836/1566

Der Umsatz von 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon betrug 96 Mol-% mit einer Selektivität von 97,5 Mol-%.

#### Beispiel 4

Herstellung von Methyl-n-butyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinylphosphat

---

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 1 wurde ein Gemisch von 15,2 g (0,1 Mol) Methyl-n-butylphosphit und 23,22 g (0,09 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon, das in 150 ml Petroläther (Siedebereich 60 - 80°C) gelöst war, mit gasförmigem Ammoniak umgesetzt. Die Anfangstemperatur betrug 0°C und das Ammoniak wurde 1 Std. mit einer solchen Geschwindigkeit eingeleitet, dass die Temperatur nicht oberhalb 20°C anstieg.

Nach dem Aufarbeiten wurde ein rohes Reaktionsprodukt erhalten, das 33,5 g wog. Der Tetrachloracetophenonumsatz betrug 98 Mol-% bei einer Selektivität von 93 Mol-%. Das Verhältnis von  $\beta$ -Isomer zu  $\alpha$ -Isomer betrug 70/30.

#### Beispiel 5

Herstellung von Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat

---

In diesem Versuch wurde eine Ammoniaklösung in Wasser (20 Gew.-%, berechnet auf  $\text{NH}_3$ ) als Base verwendet. Im übrigen wurde die Umsetzung analog Beispiel 1 durchgeführt.

Aus dem Scheidetrichter wurden 35 ml wässriger Ammoniaklösung (entsprechend 0,350 Mol  $\text{NH}_3$ ) in 30 Min. bei 20°C unter Rühren und Kühlen zu einem Gemisch von 42,0 g (0,275 Mol) Diäthylphosphit und 64,5 g (0,25 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 150 ml Toluol gegeben. Das Rühren wurde bei dieser Temperatur weitere 3 Std. fortgesetzt.

909836/1566

Nach dem Aufarbeiten wurden 86,7 g eines rohen Reaktionsprodukts erhalten, das 0,184 Mol des gewünschten Vinylphosphatderivats enthielt ausser 0,063 Mol nicht umgesetztem 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon (gemäss der gaschromatographischen Analyse). Somit betrug der Umsatz des Tetrachloracetophenons 75 Mol-% bei einer Selektivität von 99 Mol%, entsprechend einer Ausbeute von 74 %, bezogen auf Tetrachloracetophenon. Das Verhältnis von  $\beta$ -Isomer zu  $\alpha$ -Isomer betrug 70/30.

#### Beispiel 6

Herstellung von Diäthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat

In diesem Versuch wurde als Base Diisobutylamin verwendet. Im übrigen wurde die Umsetzung gemäss Beispiel 5 durchgeführt.

Ein Gemisch aus 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und 16,6 g (0,12 Mol) Diäthylphosphit, das in 100 ml Toluol gelöst war, wurde mit 12,95 g (0,1 Mol) Diisobutylamin unter Rühren aber ohne Kühlen umgesetzt. Die Temperatur stieg auf 40°C an.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dreitägigem Stehen aufgearbeitet und ergab 34,7 g eines Rohprodukts. Die Ausbeute, bezogen auf Tetrachloracetophenon betrug 85 % der Theorie. Das Verhältnis  $\beta$ -Isomer zu  $\alpha$ -Isomer betrug 70/30.

Diisobutylamin kann leicht aus dessen Hydrochloridsalz zurückgewonnen werden, das in den Waschwassermengen vorliegt, in dem es mit wässriger Natronlauge erhitzt wird.

#### Beispiel 7

Herstellung von Diäthyl-2-chlor-(2,4-dichlorphenyl)vinylphosphat

In diesen Versuchen wurden verschiedene Mischungen von Diäthylphosphit und Triäthylphosphit anstelle von Diäthylphos-

909836/1566

phit allein verwendet.

Eine Lösung von 27,4 g (0,200 Mol)  $\text{PCl}_3$  in 200 ml Toluol wurde allmählich in eine gerührte Lösung von 30 g (0,650 Mol) Äthanol in 100 ml Toluol laufen gelassen, in die 0,5 g Pyridin (etwa 1 Mol-%, bezogen auf Äthanol) und einige Milligramm Methylorange gegeben waren. Gleichzeitig wurde ein Strom von Ammoniakgas in das Gemisch mit solcher Geschwindigkeit einge-  
leitet, dass die Lösung gegenüber dem Indikator neutral blieb und die Temperatur auf 15 - 20°C gehalten wurde.

Zum rohen Reaktionsgemisch, das Diäthyl- und Triäthylphosphit enthielt (Ausbeute 85 Mol-%, bezogen auf Phosphortrichlorid) im Molverhältnis 25/75 wurden anschliessend 45,8 g (0,170 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon zugefügt und gasförmiger Ammoniak unter Kühlen und Rühren über 1 Std. eingeleitet, während die Temperatur auf etwa 20°C gehalten wurde. Anschliessend wurde das Gemisch 2 Std. auf 60 - 70°C unter fortgesetztem Rühren erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wurde das gewünschte Vinylphosphat in einer Ausbeute von 96 Mol-%, bezogen auf Tetrachloracetophenon, erhalten.

Wie sich aus der gaschromatographischen Analyse und dem Kernresonanzspektrum ergab, bestand das erhaltene Produkt zu 91 % aus dem  $\beta$ -Isomer und 9 % aus dem  $\alpha$ -Isomer. Diese Isomeren wurden in Verhältnissen von  $\beta$ -Isomer zu  $\alpha$ -Isomer von 81/19 und 94/6 erhalten, wenn Diäthylphosphit und Triäthylphosphit in Molverhältnissen von 48/52 bzw. 7/93 vorlagen.

#### Beispiel 8

Herstellung von O,O-Diäthyl-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl)phosphorthioat

Das verwendete Diäthylthiophosphit wurde durch Umsetzung von Diäthylchlorphosphit  $(\text{EtO})_2\text{PCl}$  mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin erhalten. Es hatte eine Reinheit von > 98 %.

909836/1566

Das 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon wurde gemäss Beispiel 1 hergestellt.

In einem 500 ml-Dreihalsrundkolben mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen Rührer, einem Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter und einem Thermometer wurden 18,5 g (0,12 Mol) Diäthylthiophosphit und 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 100 ml Äthanol bei 10°C gelöst. Unter Rühren wurde 0,15 Mol Ammoniakgas mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, dass die Temperatur auf 5 - 10°C blieb. Anschliessend wurde das Gemisch 2 Std. bei der gleichen Temperatur gerührt, wonach das Lösungsmittel verdampft wurde. Das heterogene Gemisch wurde in Toluol aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen zur Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids. Die organische Phase wurde anschliessend abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei etwa 12 mm Hg abgedampft.

Die Ausbeute des gewünschten Phosphorthioats betrug 98 %, bezogen auf Tetrachloracetophenon. Das Verhältnis von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer betrug 50/50.

#### Beispiel 9

Herstellung von O,O-Diäthyl-O-(2-chlor-1-(2,5-dichlorphenyl)-vinyl)phosphorthioat

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 8 wurden 30,8 g (0,2 Mol) Diäthylthiophosphit und 50,8 g (0,197 Mol) 2,2,2',5'-Tetrachloracetophenon in einem Gemisch von 100 ml Äthanol und 100 ml Benzol bei 10°C gelöst, wonach unter Rühren 0,3 Mol Ammoniak bei 15 - 20°C über eine Zeitspanne von 2 Std. eingeleitet wurde. Nach dem Aufarbeiten in üblicher Weise wurde das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 99 % erhalten. Das Verhältnis von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer betrug 48/52.

Beispiel 10

Herstellung von O,O-Dimethyl-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl)phosphorthioat

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 8 wurden 15,1 g (0,12 Mol) Dimethylthiophosphit und 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 100 ml Äthanol mit Ammoniak umgesetzt. Das gewünschte Phosphorthioat wurde in einer Ausbeute von 97 % erhalten. Das Verhältnis von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer betrug 45/57.

Beispiel 11

Herstellung von O,O-Äthylen-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl)phosphorthioat

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 8 wurden 16,1 g (0,13 Mol) Äthylthiophosphit mit 31,0 g (0,12 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 100 ml Äthanol gemischt. Unter Rühren wurden 0,15 Mol Ammoniakgas bei 10°C über eine Zeitspanne von 2 Std. eingeleitet. Nach dem Aufarbeiten in üblicher Weise betrug die Ausbeute des gewünschten Produkts 62 %, bezogen auf 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und das Verhältnis von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer betrug 40/60. Aus dem erhaltenen Gemisch konnte das  $\beta$ -Isomer in reinem Zustand durch Kristallisation aus Äthanol isoliert werden. Es schmolz bei 110 - 111°C.

Das Produkt wurde gaschromatographisch, durch Kernresonanzmessung und massenspektrographisch sowie durch Elementaranalyse identifiziert.

Beispiel 12

Herstellung von Äthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-äthylphosphonat

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 8 wurden 25,4 g (0,208 Mol) Äthyl-äthylphosphonit mit 51,6 g (0,20 Mol) 2,2,2',4'-

909836/1566

Tetrachloracetophenon in 200 ml Toluol als Lösungsmittel durch Einleiten eines kleinen Überschusses von Ammoniakgas bei Raumtemperatur in 2 Std. umgesetzt. Die Temperatur wurde anschliessend auf 50 - 60°C erhöht und weitere 2 Std. erwärmt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das gewünschte Phosphonat in einer Ausbeute von 64 %, bezogen auf Tetrachloracetophenon erhalten. Es hatte eine Reinheit von 80 % und ein Verhältnis von  $\alpha$ -Isomer zu  $\beta$ -Isomer von 14/86.

Das Produkt wurde durch Elementaranalyse, Gaschromatographie, Kernresonanzspektrum und Massenspektrometrie identifiziert.

#### Beispiel 13

Herstellung von O-Methyl-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)-äthylthiophosphonat

---

Es wurden 6,2 g (0,05 Mol) Methyl-äthylthiophosphonit und 12,0 g (0,0465 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 50 ml trockenem Äthanol gelöst und Ammoniak 45 Min. mit einer Geschwindigkeit von 0,1 Mol/l Std. eingeleitet, wobei die Temperatur zwischen 20 und 25°C durch Kühlen gehalten wurde. Die Suspension wurde 4 Std. gerührt bei Raumtemperatur, wonach durch Gaschromatographie nur eine kleine Menge von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial gefunden wurde. Es wurden 150 ml Äther zugefügt und die ätherische Lösung mit Wasser dreimal gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Produkt wog 15,0 g, die Ausbeute an dem gewünschten Thiophosphonat betrug 93 %.

#### Beispiel 14

Herstellung von O-Methyl-O-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl)-äthylthiophosphonat

---

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 13 unter Verwen-

909836/1566

dung der entsprechenden Ausgangsstoffe wurde eine Ausbeute von 97 % an Rohprodukt erhalten. Das Produkt, das beim Stehen fest wurde, wurde aus Methanol umkristallisiert, Ausbeute 51 %.

Beispiel 15

Herstellung von O-Äthyl-O-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)-vinyl)äthylthiophosphonat

In analoger Weise wie gemäss Beispiel 13 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsmaterialien wurde eine Ausbeute von 90 % Rohprodukt erhalten. Das Produkt, das beim Stehen fest wurde, wurde aus Äthanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 59 %.

Beispiel 16

Herstellung von 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-di-n-hexylphosphinat

21,8 g (0,1 Mol) Di-n-hexylphosphinoxid wurden mit 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon in 250 ml Toluol bei Raumtemperatur vermischt, wonach Ammoniakgas in kleinem Überschuss 90 Min. eingeleitet wurde. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das gewünschte Phosphinat durch Chromatographie an einer Silikagelsäule (Teilchengrösse 0,089 bis 0,152 mm) isoliert. Die Ausbeute betrug 82 %.

Die Struktur des Produkts wurde durch Elementaranalyse, Kernresonanzmessung und Massenspektrometrie sichergestellt.

Beispiel 17

2,4

Herstellung von 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-diphenylphosphinat

In analoger Weise gemäss Beispiel 16 wurden 20,2 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinoxid, 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetra-

909836/1566

chloracetophenon und  $\text{NH}_3$  miteinander umgesetzt. Das gewünschte Produkt wurde in einer Ausbeute von 92 % erhalten. Es schmolz bei  $114^\circ\text{C}$  nach dem Umkristallisieren aus einem Aceton-Hexan-Gemisch. Die Struktur wurde durch Elementaranalyse, Kernresonanzmessung und Massenspektrometrie sichergestellt.

Beispiel 18

Herstellung von 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-bis(4-chlorphenyl)phosphinat

Das Produkt wurde analog Beispiel 17 dadurch erhalten, dass 27,1 g (0,1 Mol) Bis(4-chlorphenyl)phosphinoxid, 25,8 g (0,1 Mol) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und  $\text{NH}_3$  miteinander umgesetzt wurden. Die Ausbeute betrug 95 %. Das gewünschte Produkt schmolz bei 60 bis  $61^\circ\text{C}$  nach dem Umkristallisieren aus Hexan. Die Struktur wurde durch Elementaranalyse, Kernresonanzmessung und Massenspektrometrie sichergestellt.

Patentansprüche

909836/1566

DR. ING. F. WUESTHOFF  
 DIPL. ING. G. PULS  
 DR. E.-PECHMANN  
 DR. ING. D. BEHRENS  
 PATENTANWÄLTE

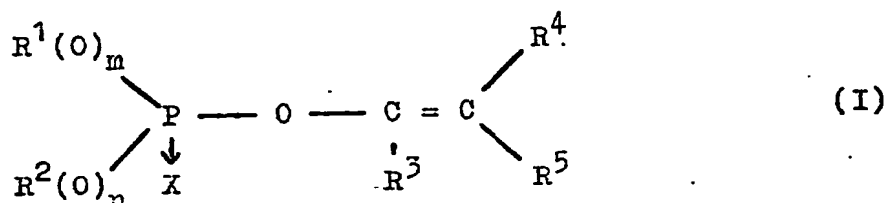
34

8 MÜNCHEN 80  
 SCHWEIGERSTRASSE 2  
 TELEFON 220651  
 TELEGRAMMADRESSE:  
 PROTEKT PATENT MÜNCHEN

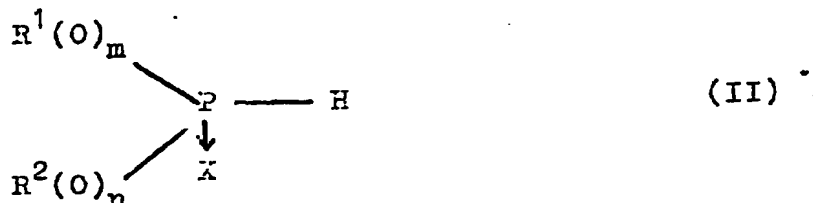
1A-35 609

# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Vinylestern von Phosphorsäuren der allgemeinen Formel



in der X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, wobei die Summe der Zahl der Kohlenstoffatome von  $R^1$  und  $R^2$  2 bis 12 beträgt,  $R^3$  eine Arylgruppe mit gegebenenfalls ein oder mehreren Substituenten bedeutet,  $R^4$  und  $R^5$  jeweils ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkylgruppe mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen sind und m und n jeweils den Wert 0 oder 1 haben, dadurch gekennzeichnet, dass man (A) eine organische Phosphorverbindung der allgemeinen Formel



in der  $R^1$ ,  $R^2$ , X, m und n die genannte Bedeutung haben und/oder ein Tautomeres davon,

(B) ein  $\alpha$ -Halogenketon der allgemeinen Formel



909836/1566

in der  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben und Hal ein Chlor- oder Bromatom bedeutet sowie

(C) eine Base miteinander umgesetzt, wobei die Gesamtmenge an Base wenigstens 0,5 Grammäquivalente je Mol des  $\alpha$ -Halogenatoms (B) beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet, in der  $R^1$  und  $R^2$  Alkylgruppen sind oder zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Phosphorverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet, in der  $R^1$  und  $R^2$  Methylgruppen sind.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Phosphorverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet, in der  $R^1$  und  $R^2$  Äthylgruppen sind.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Phosphorverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet, in der einer der Substituenten  $R^1$  oder  $R^2$  eine Methylgruppe ist und der andere eine Alkylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Phosphorverbindung (A) einen Ester der phosphorigen oder thiophosphorigen Säure oder der phosphonigen oder thiophosphonigen Säure verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Phosphorverbindung (A) einen Ester der phosphorigen, thiophosphorigen, phosphonigen oder thiophosphonigen Säure verwendet, in dessen Formel  $R^1$

909836/1566

BAD ORIGINAL

26  
- 2 -

und  $R^2$  zusammen 2 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) einen Diester der phosphorigen Säure verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) ein Dialkylphosphit verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) Dimethylphosphit verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) Diäthylphosphit verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) Methyl-n-butylphosphit verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 9 bis 12, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man ein Dialkylphosphit verwendet, das durch Umsetzen von Phosphortrichlorid und einem Alkohol oder Alkoholgemisch unter Entfernung des in der Reaktion gebildeten Alkylchlorids und eines Teils des Chlorwasserstoffs mittels eines Inertgasstroms und anschließender Neutralisation des verbliebenen Chlorwasserstoffs durch Ammoniakgas hergestellt worden ist, ohne dass es weiter gereinigt worden ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung (A) einen Diester der thiophosphorigen Säure verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, dass man organische Phosphorverbindung (A)

909836/1566

BAD ORIGINAL

27  
- 4 -

O,O-Dimethylthiophosphit verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) O,O-Diäthylthiophosphit verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) O,O-Äthylthiophosphit verwendet.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) einen Ester der phosphonigen oder thiophosphonigen Säure  
verwendet.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) einen Ester der phosphonigen oder thiophosphonigen Säure  
verwendet, in deren Formel  $R^1$  und  $R^2$  entweder Methylgruppen  
oder Äthylgruppen<sup>sind</sup> oder eine Gruppe eine Methylgruppe und die  
andere eine Äthylgruppe ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) Äthyl-Äthylphosphonit verwendet.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) O-Methyl- oder O-Äthyl-methylthiophosphonit oder O-Methyl-  
oder O-Äthyl-Äthylthiophosphonit verwendet.

22. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) ein sekundäres Phosphinoxid verwendet, in dessen Formel  
jeder der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  drei oder mehr Kohlenstoff-  
atome besitzt.

909836/1566

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) Di-n-hexylphosphinoxid verwendet.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als organische Phosphorverbindung  
(A) Diphenylphosphinoxid verwendet.
25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches  
verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III)  $R^3$  eine Phenyl-  
gruppe bedeutet, die 1 oder mehrere Substituenten besitzen  
kann.
26. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches  
verwendet, in dessen Formel (III) die Arylgruppe  $R^3$  ein oder  
mehrere Halogensubstituenten besitzt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches  
verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III) die Arylgruppe  
 $R^3$  als Halogensubstituenten Chloratome trägt.
28. Verfahren nach Anspruch 25 bis 27, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches  
verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III)  $R^3$  eine 2,4-  
Dichlorphenylgruppe ist.
29. Verfahren nach Anspruch 25 bis 27, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches  
verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III)  $R^3$  die 2,5-Di-  
chlorphenylgruppe ist.
30. Verfahren nach Anspruch 25 bis 27, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches

909836/1566

verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III)  $R^3$  die 2,4,5-Trichlorphenylgruppe ist.

31. Verfahren nach Anspruch 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein  $\alpha$ -Chlorketon verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III) Hal = Cl ist.

32. Verfahren nach Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III) wenigstens einer der Substituenten  $R^4$  und  $R^5$  ein Chloratom ist.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) ein solches verwendet, in dessen allgemeiner Formel (III)  $R^4$  ein Chloratom und  $R^5$  ein Wasserstoffatom ist.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 29, 31 und 33, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon verwendet.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 29, 31 und 33, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) 2,2,2',5'-Tetrachloracetophenon verwendet.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30, 31 und 33, dadurch gekennzeichnet, dass man als  $\alpha$ -Halogenketon (B) 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon verwendet.

37. Verfahren nach Anspruch 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base (C) eine solche verwendet, die unter den Reaktionsbedingungen keine Bildung von Wasser verursacht.

38. Verfahren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base (C) Ammoniak oder ein Di-

909836/1566

BAD ORIGINAL

oder Trialkylamin mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen verwendet.

39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base Diisobutylamin verwendet.

40. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base (C) Ammoniakgas verwendet.

41. Verfahren nach Anspruch 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Abwesenheit von Wasser durchführt.

42. Verfahren nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der verwendeten Base (C) wenigstens 0,9 Grammäquivalente je Mol des  $\alpha$ -Halogenketons (B) beträgt.

43. Verfahren nach Anspruch 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (A), (B) und (C) im wesentlichen in äquivalenten Mengen miteinander umsetzt.

44. Verfahren nach Anspruch 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass man die Base allmählich zu einem Gemisch der Komponenten (A) und (B) zusetzt.

45. Verfahren nach Anspruch 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Lösungsmittel und/oder Verdünnungsmittel, das mit Wasser unmisierbar ist, durchführt.

46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel und/oder Verdünnungsmittel einen Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet.

909836/1566

BAD ORIGINAL

47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man als Lösungsmittel Toluol verwendet.

48. Verfahren nach Anspruch 1 bis 47, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur  
im Bereich von 0 bis 60°C durchführt.

49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur  
im Bereich von 20 bis 40°C durchführt.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 11, 13, 34 und 40  
bis 49, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man Ammoniak-  
gas in ein Gemisch aus 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon und  
Diäthylphosphit, gelöst in einem mit Wasser unmischbaren Lö-  
sungsmittel, einleitet.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 10, 13, 36 und 40  
bis 49, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man Ammoniak-  
gas in ein Gemisch von 2,2,2',4',5'-Pentachloracetophenon und  
Dimethylphosphit, gelöst in einem mit Wasser unmischbaren Lö-  
sungsmittel, einleitet.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und 25 bis 51,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man ein Gemisch aus  
einem Dialkylphosphit und dem entsprechenden Trialkylphosphit,  
einem  $\alpha$ -Halogenketon der allgemeinen Formel (III), in der R<sup>4</sup>  
von R<sup>5</sup> verschieden ist und einer Base miteinander umsetzt.

53. Verfahren nach Anspruch 52, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, dass man ein Gemisch <sup>aus</sup> Dialkylphosphit und Tri-  
alkylphosphit verwendet, das durch Umsetzen von Phosphortri-  
chlorid mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Ammoniak  
hergestellt worden ist.

54. Phosphorthioate der allgemeinen Formel (I), in der die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten,  $X$  ein Schwefelatom ist und  $m = n = 1$  ist und  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben.

55. O,O-Äthylen-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)-phosphorthioat.

56. Phosphonate der allgemeinen Formel (I), in der  $X$  ein Sauerstoffatom ist,  $m = 1$  und  $n = 0$  sind und  $R^3$  eine Phenylgruppe mit 2 oder 3 Chlorsubstituenten bedeutet, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben.

57. Äthyl-2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-äthylphosphonat.

58. O-Methyl-O-(2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl)äthylthiophosphonat.

59. Thiophosphonate der allgemeinen Formel (I), in der  $X$  ein Schwefelatom ist,  $m = 1$  und  $n = 0$  sind und  $R^3$  eine Phenylgruppe mit wenigstens 3 Chlor- und/oder Bromsubstituenten bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben.

60. O-Methyl-O-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl)äthylthiophosphonat.

61. O-Äthyl-O-(2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl)äthylthiophosphonat.

62. Phosphinate und Thiophosphinate der allgemeinen Formel (I), in der  $X$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ist,  $m = n = 0$  sind und  $R^3$  eine Phenylgruppe mit 2 oder 3 Chlorsubstituenten bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die genannte Bedeutung haben.

63. 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-di-n-hexylphosphinat.

64. 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-diphenylphosphinat.

909836/1566

65. 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-bis(4-chlorphenyl)-phosphinat.

66. Verwendung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 54 bis 65 als Wirkstoff in insektiziden, acariziden und nematiziden Mitteln, zusammen mit einem festen oder flüssigen Träger und/oder einem oberflächenaktiven Mittel.

78XXVI

909836/1566

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**